



TITLE:

液体カルコゲナイドの過渡吸収スペクトル:光誘起半導体-金属転移の可能性について(基研短期研究計画「構造不規則系におけるダイナミックス」報告,研究会報告)

AUTHOR(S):

坂口, 佳史; 田村, 剛三郎

CITATION:

坂口, 佳史 ...[et al]. 液体カルコゲナイドの過渡吸収スペクトル: 光誘起半導体-金属転移の可能性について(基研短期研究計画「構造不規則系におけるダイナミックス」報告, 研究会報告). 物性研究 1994, 62(2): 306-309

ISSUE DATE:

1994-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95327>

RIGHT:

液体カルコゲナイドの過渡吸収スペクトル
— 光誘起半導体-金属転移の可能性について

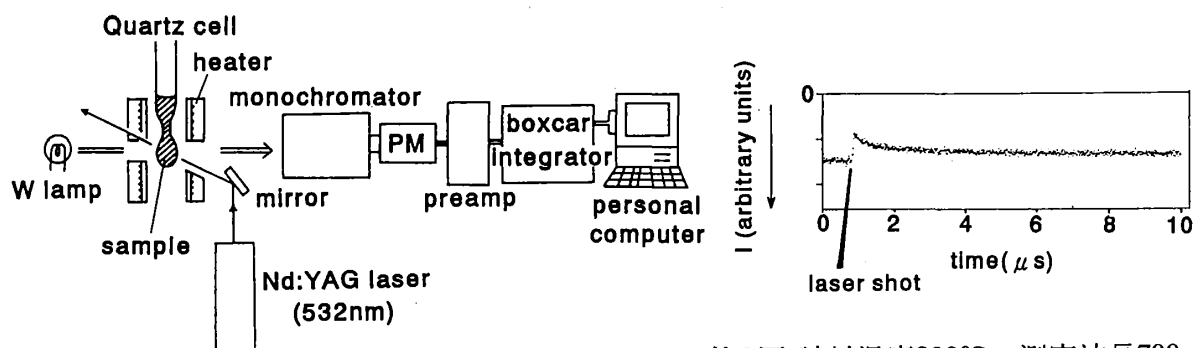
広大生物圏, 広大総合科[†] 坂口佳史, 田村剛三郎[†]

lone pair 電子を持つ液体カルコゲナイド（液体S, Se, As₂S₃, As₂Se₃等）は温度上昇に伴い、構造と電子状態に大きな変化が生じる。液体As₂Se₃における半導体-金属転移、液体Sにおける重合転移などはその典型的な例である。我々はこれらの転移の素過程を明らかにするため、液体試料にパルスレーザーを照射し、lone pair 電子を励起させた後の過渡吸収スペクトルの測定をナノ秒時間分割で行った。本研究では(I)液体As₂Se₃、(II)液体Sを対象として得られた結果を報告する。特に液体As₂Se₃の光誘起半導体-金属転移の可能性について詳しく述べる。

(I) 液体As₂Se₃

液体As₂Se₃は約1000℃で半導体-金属転移を起こす^{1),2),3)}。これまで、我々は広い温度範囲で密度⁴⁾、X線回折⁴⁾、EXAFS⁵⁾の測定を行い、転移領域において体積収縮が起きていること、中距離秩序の崩壊やAs-Asボンドの生成など構造上も大きな変化が起きていることを明らかにしてきた。この転移は、構造の安定性を支配するlone pair 電子の熱励起が引金となって生じたと考えられるが、まだ明らかではない。本研究では、積極的にlone pair 電子をパルスレーザーで励起し、このことによって半導体-金属転移が誘起されるかどうかを探る。

実験方法 測定装置のブロックダイアグラムを第1図に示す。励起光源としては試料の光学ギャップ(400℃で1.41eV)より高いエネルギーをもつNd:YAGパルスレーザーの第2高調波（波長532nm(2.33eV)、パルス幅6-7ns、出力18mJ/pulse、繰り返し周期10Hz）を、プローブ光としてはタングステンランプを用いた。透過光強度の時間変化を測定するために、図のように、光電子増倍管(PM)、広帯域(DC-200MHz)プリアンプ、ボックスカー積分器を用いた。半導体から金属へ転移したかどうかを知るためには基礎吸収端の変化を調べなくてはならない。このためには液体試料を数μm以下にする必要がある。我々は、液体試料を0.4μmの厚さに保持することが可能な石英ガラス製光学セルを新たに開発し、これを自作した。セルはしゃもじ型に削った石英板二枚を貼合わせ、周囲を熔着してつくったもので、二枚の石英板の隙間が測定試料部となっている。

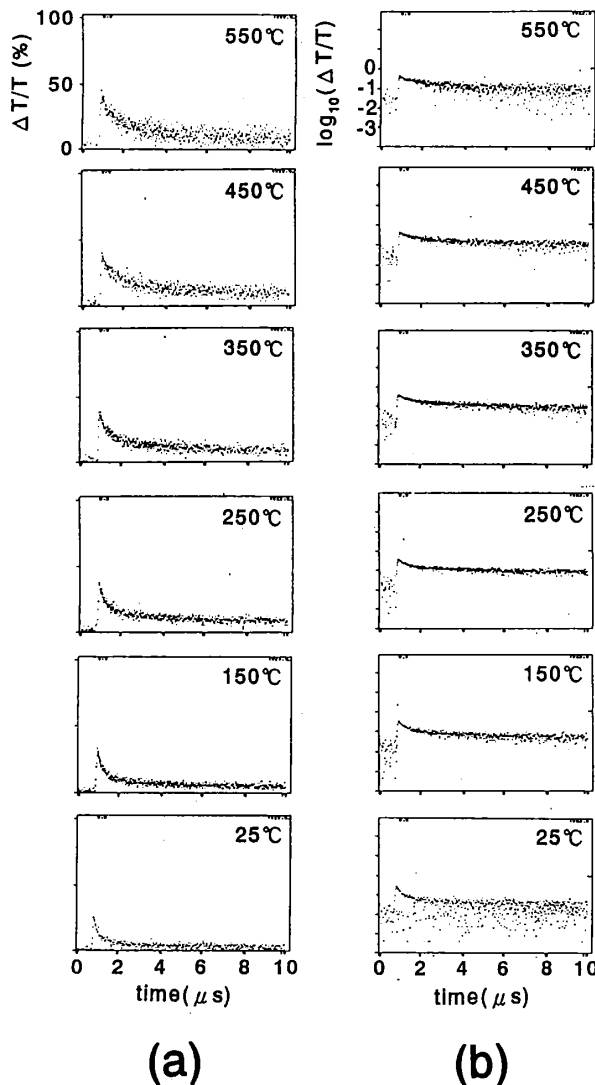


第1図 測定装置のブロックダイアグラム

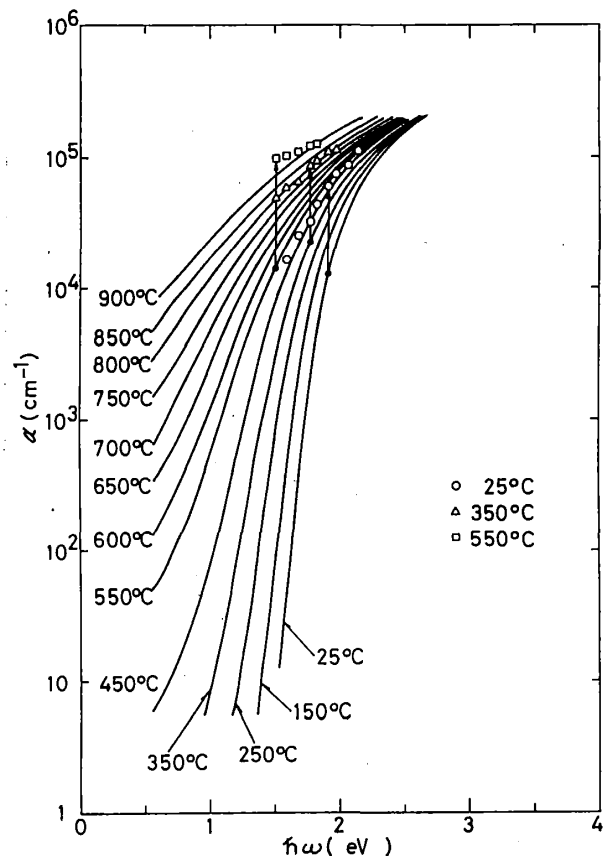
第2図 試料温度300℃、測定波長700nmにおいて観測された透過光強度の時間変化

結果および考察 第2図に試料温度300℃、測定波長700nmにおいて観測された測定結果を示す。レーザー照射後、透過光強度は約40%減少し、マイクロ秒のオーダーの緩和時間で緩和していることがわかる。このように長い緩和は構造上の大きな変化を示唆するものである。

第3図(a)に透過光強度の減少分 ΔT をレーザー照射前の透過光強度 T で規格化した値 $\Delta T/T$ の時間変化を種々の温度に対して示す。 $\Delta T/T$ が最も大きくなる時の値 $(\Delta T/T)_{\max}$ は、25℃(アモルファス)において既に25%近くの大きな値をもっており、温度を上昇させると更に増加し、550℃(液体)では50%近くにまで及ぶ。 $(\Delta T/T)_{\max}$ の波長依存性を580nm(2.14eV)から820nm(1.51eV)にかけて測定し、吸収スペクトルの変化として示したものが第4図である。過渡的な吸収係数の絶対値を見積もる際、光照射により影響を受けた試料部分の厚さがいわゆるレーザー光の侵入長さすなわち強度が侵入前の1/eに減衰する深さに等しいとして計算を行った。25℃のレーザー照射後のスペクトルは静的な状態における500℃のスペクトルに相当するところまで変化し、550℃のレーザー照射後だと、金属的な900℃のスペクトルをこえる吸収係数の位置まで変化している。



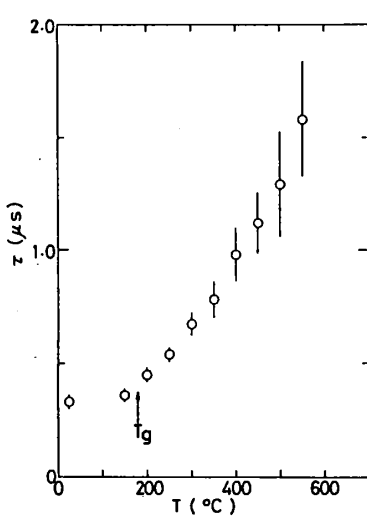
第3図 (a)種々の温度における $\Delta T/T$ の時間変化
(b)種々の温度における $\log(\Delta T/T)$ の時間変化



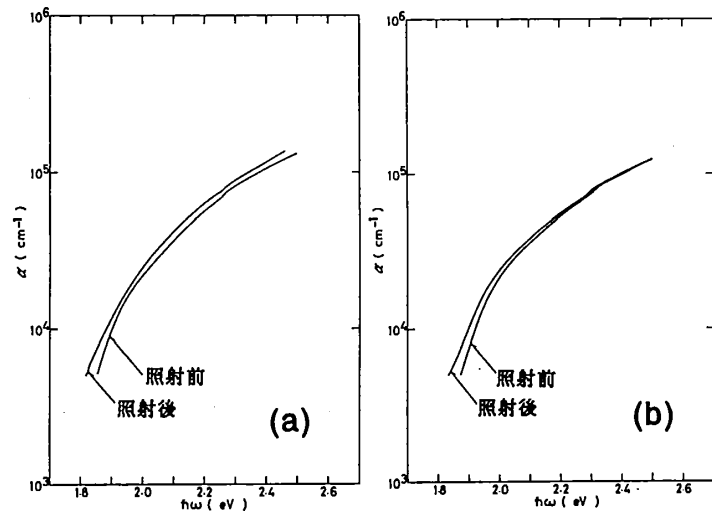
第4図 レーザー照射による吸収係数の変化(矢印の基点はレーザー照射前の吸収係数、矢印の先は照射直後の吸収係数を表す。実線は静的な状態の吸収スペクトル³⁾。図を見やすくするため、3つの温度の過渡吸収スペクトルのみ示してある。)

次に緩和過程について考える。第3図(a)の $\Delta T/T$ をlogプロットしたのが第3図(b)であるが、低温(250℃以下)ではっきりみられるように、緩和には $2\mu\text{s}$ 以後の広い範囲で直線にのる遅い緩和とこれより短い時間の領域で直線からはずれる速い緩和の二つの部分がある。速い緩和の部分の $(\Delta T/T)_{\text{max}}$ における傾きは大きく温度変化している。第5図はこの傾きから緩和時間を見積もり、温度に対してプロットしたものである。ガラス転移点(180℃)以下のアモルファスの状態では緩和時間は $0.3\mu\text{s}$ 程度であり温度変化しない。これに対し、ガラス転移点を越えると緩和時間は急速に増加し始める。

第4図からわかるように、レーザー照射による吸収スペクトルの変化は単に温度を上げた場合と同様の変化をしているようにみえる。従って、この変化が光によるものなのか、単なる熱によるものなのかは十分な検討を要する。緩和時間が温度変化するということは熱による効果だけでは説明がつかないが、光によるものであると断定するのに十分な証拠であるとは言えない。光によるものなのか、単なる熱によるものなのか更に検討を加えるため、室温のアモルファス As_2Se_3 にレーザーのシングルパルス照射を照射し、いわゆる photodarkening⁹⁾が起こるかどうかを調べてみた。その結果を第6図に示す。レーザーのシングルパルス照射した場合もタングステン-ハロゲンランプの光を12時間照射した場合と同様、スペクトルが低エネルギー側にシフトすることがわかる。高エネルギー側の変化に違いがあるが、これは照射する光が連続光であるか単色光であるかによって生じた違いと考えられる。レーザーパルス照射後の変化は肉眼で観察することもできる。また、ガラス転移点以下の160-170℃でアニールすると元に戻る。このようなアモルファス As_2Se_3 に対する実験をもとに考えると、液体 As_2Se_3 におけるレーザー照射による変化は単なる熱による現象ではない可能性が強いと思われる。我々は、今後、励起光の波長や強度を変化させたり、スペクトルの形状およびその時間発展を詳細に調べることにより光誘起現象が熱的な現象かどうかの検討を進めていく予定である。



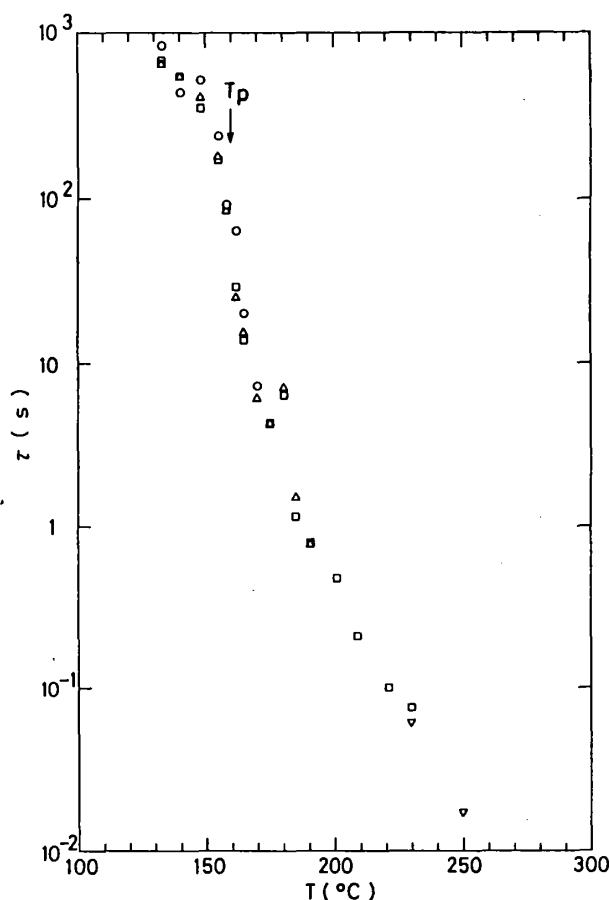
第5図 $(\Delta T/T)_{\text{max}}$ における傾きから見積もった緩和時間の温度変化。
 T_g : ガラス転移温度。



第6図 (a)タングステン-ハロゲンランプの光を照射する前と12時間照射した後の光吸収スペクトルの変化。(b)レーザーのシングルパルス照射する前と照射した後の光吸収スペクトルの変化。

(II) 液体S

液体Sは159.4℃を境にして8員環分子から成る液体から、鎖状高分子と8員環分子との混合液体へと重合転移を起こす。粘性は転移後急激に増大し、色も黄から赤へと変わる。鎖の長さは転移直後では非常に長く一本の鎖には 10^5 もの原子が含まれている。温度の上昇とともに鎖状高分子の存在比は増大してゆくが、鎖は切断され、次第に短くなっていく。我々は、このような液体SにNd:YAGパルスレーザーの第3高調波(波長355nm)を照射し、その後の透過光強度の変化を調べた。その結果、透過光の減少(測定温度・測定波長・レーザー出力によって異なるが、数パーセントから30パーセント)が観測されたが、その緩和時間は133℃で11分という大変長い緩和時間であることがわかった。第7図に緩和時間の温度変化を示す。緩和時間は温度の上昇とともに短くなり、転移に伴って1~2桁急激に減少する。さらに、転移後は1sから10msへと緩和時間が次第に短くなる。転移温度より低温でみられる分のオーダーという非常に長い緩和時間をもつ緩和過程は、レーザー照射によって生成した鎖状高分子が8員環分子にもどっていく過程に相当すると思われる。今後は、過渡スペクトルを更に詳しく測定し、転移温度前後の緩和過程が液体Sの構造のどのような変化に対応しているか明らかにしていきたい。



第7図 緩和時間の温度変化.

Tp: 重合温度. 図中の記号の違いは、照射したレーザーパルスの出力の違いを表す: ○ 0.7mJ/pulse, △ 1.7mJ/pulse, □ 5.0mJ/pulse, ▽ 9.0mJ/pulse.

参考文献

- 1) A.A.Andreev, E.A.Lebedev, E.A.Shmuratov and V.Kh.Shpunt: Sov.Phys.Solid State 15 (1974) 1659.
- 2) 星野、細川、御園生、遠藤: 日本物理学会 1982年春の分科会 31pG9.
- 3) S.Hosokawa, Y.Sakaguchi, H.Hiasa and K.Tamura: J.Phys.:Condens.Matter.3 (1991) 6673.
- 4) S.Hosokawa, Y.Sakaguchi and K.Tamura: J.Non-Cryst.Solids 150 (1992) 35.
- 5) K.Tamura, S.Hosokawa, M.Imui, M.Yao and H.Endo: J.Non-Cryst.Solids 150 (1992) 351.
- 6) 総括的なものとして、菊地 誠 監修, 田中 一宜 編著: アモルファス半導体の基礎 (1982) オーム社.